

**This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problems Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭57—47330

⑪ Int. Cl.³
C 08 J 7/04
7/10

識別記号

庁内整理番号
7415—4F
7415—4F

⑬ 公開 昭和57年(1982)3月18日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 10 頁)

⑭ 反射防止効果の優れた透明材料の製造方法

⑯ 発明者 実生治郎

大津市園山1丁目1番1号東レ
株式会社滋賀事業場内

⑰ 特 願 昭55—121745

⑱ 出 願 昭55(1980)9月4日

⑲ 出 願 人 東レ株式会社

⑳ 発 明 者 谷口孝

大津市園山1丁目1番1号東レ
株式会社滋賀事業場内

東京都中央区日本橋室町2丁目
2番地

明 細 書

1. 発明の名称

反射防止効果の優れた透明材料の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 平均粒子径が約1~300 μ mの微粒子状無機物を表層に含有する透明材料の表面を活性化ガスにより処理し、次いで該ガス処理された透明材料の表面に保護コーティング材を塗布することを特徴とする反射防止効果の優れた透明材料の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、特に透明材料に対しより低い光線反射率とより高い光線透過率とを付与する表面加工法に関する。

各種透明材料の光線反射率の低下ひいては光線透過率の向上は、光線の有効利用、反射像による映像の不鮮明化の解消などきわめて重要な問題であり、これまで多くの方法が提案されている。

その概要は基材と屈折率の異なる、主として無機物からなる光学的薄膜を基材の表面に形成する

ことにより、光線反射率の低下および光線透過率の向上を実現しようとするものである。この際効果を大にするために異なる屈折率の薄膜の多層コートを行なったり、それぞれの薄膜の厚みを相当する光線の波長レベルに合わせてコントロールしたり、連続的に屈折率の異なる所謂不均質膜を形成したりすることが行なわれている。

これらのうちで基材表面に単層の反射防止薄膜を形成する場合を例にとると、基材表面に設ける反射防止薄膜はなるべく屈折率の小さい無機質成分（例えば、フッ化マグネシウムなど）からなり、かつ反射防止薄膜の光学的厚さを対象となる光線の波長の1/4に調整することが望ましいといわれている。

このような光学的薄膜は、その形成プロセスによつて適用する基材については制限をうける。

これまで反射防止薄膜生成が最も広く適用されたのは透明材料のうちでも主としてガラス基材である。この場合しばしば用いられる該基材表面への無機物薄膜コーティング技術は、他の技術に適

用するには極めて制限が多い。

上記技術について例示すると真空蒸着法、さらには付着性を向上するためのスパッタリング法、電子ビーム法などが用いられる。しかしながらこれらの技術は近年透明材料のうちでもとくに眼鏡レンズ分野で伸長してきたプラスチック材料、あるいは反射防止層を形成することが有利なプラスチックフィルムやプラスチックシートには適用が困難である。特に耐すり傷性を改良するために高硬度被覆材料を有するプラスチック材料に適用するにあつては多くの問題が存在する。

すなわち、プラスチック材料は一般に耐熱性が不十分であるため上記のコーティングプロセスに耐えず場合によつては分解、溶融、熱的変形、光学歪などを生ずることがある。また付着性も一般に不良である。これは主としてプラスチック材料とその表面にコーティングされる無機質との膨張係数の違いによるもので、加熱時もしくは加湿時の付着性の低下が著しく極端な場合には無機物層に亀裂、クラックなどを生ずることがある。

$m\mu$ のものであつて後述する活性化ガス処理によつて生ずる微粒子の形態上の変化が実質上ないかあるいは小さいものをいう。さらに該ガス処理によつて微粒子の1部ないしは全部が化学変化を生ずることは問題としないが、本発明の効果を発現できる程度に微粒子の形態が維持されているものをさす。

粒子径のあまり小さいものは作成が困難であり、またあまり大きなものは一般に透明感が低下するばかりでなく、かつ反射防止効果に関する本発明の目的が達成できなくなるので上記範囲内のものが主として用いられる。

また、活性化ガス処理によつて微粒子の形態上の変化が実質上ないかあるいは小さいということは、該ガス処理によつて生ずる空孔が反射防止効果を消滅しない程度に微粒子状無機物が形態を維持しているということである。

ここでいう空孔とは、単に凹みに近いようなものもこれに含まれる。この空孔の存在による反射防止効果発現の機構は明確でないが次のように推

さらに重大な問題点は、かかる無機物層のコーティングのために生ずるプラスチック材料の耐衝撃性および可とう性の著しい低下である。

すなわちこれは、ガラス材料に対するプラスチック材料の優位性が損われることを示すものであり、重要な問題である。

本発明者らはこれらの問題点を解決した反射防止効果の優れた透明材料の製造方法について既に提案した(特願昭54-146485)が、さらにこの反射防止効果の優れた透明材料の機械的強度、耐久性を向上させるべく検討を進め以下に述べる本発明に到達したものである。

すなわち本発明は、平均粒子径が約 $1\sim 300m\mu$ の微粒子状無機物を表層に含有する透明材料の表面を活性化ガスにより処理し、次いで該ガス処理された透明材料の表面に保護コーティング材を塗布することを特徴とする反射防止効果の優れた透明材料の製造方法に関するものである。

本発明に用いられる微粒子状無機物とは、平均粒子径が約 $1\sim 300m\mu$ 、好ましくは約 $5\sim 200$

測される。

空孔(実質的に1.00に近い屈折率を有する)と微粒子状無機物とが光学的に均質の状態で存在している場合、この両者により形成される薄層は、あたかも屈折率の極めて低い仮想上の反射防止層をつけたと同じ効果を有することによるものと考えられる。また、このことは付着性など問題は残るが、微粒子状分散体を基材上に塗布し、相当する薄層を形成することによつても同様の効果が得られることと一致している。

前述のような要件を満たす無機物であればその種類は問わず、さらに1部の有機置換基を含有させているものもこれに含めることができるが、その内容は反射防止効果以外の他の要求性能によつて定められるべきであらう。好ましくは周期律表第Ⅱ族、第Ⅲ族、第Ⅳ族および第Ⅴ族元素の酸化物、ハロゲン化物などである。

これらの例としては酸化亜鉛、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化チタニウム、酸化ジルコニウム、酸化スズ、塩化ベリリウム、酸化アンチモ

ンなどの微粒子状物が好ましく、なかでも酸化ケイ素、酸化アルミニウムが特に好ましい。

また、これらの微粒子状無機物は単独のみならず2種以上の併用も可能である。

微粒子状無機物は透明材料の少なくともその表層部に含有せしめられていることが必要である。少なくともその表層部に無機物を含有せしめる手段としては、基材となる透明材料中にその成型工程で無機物を均一に分散させたり、表層部分だけに分散させる方法などがある。さらに他の手段としては、透明な被覆材料中に無機物を分散させ、これを透明材料表面に塗布するという方法がある。

上記の微粒子状無機物の分散に関しては公知の各種方法、例えば

- (a) 微粒子状無機物と他の基材（透明材料）とを加熱または室温下で溶剤その他成分の存在あるいは非存在下で混ねりする方法。
- (b) 揮発性分散媒中で分散体（微粒子状無機物）と基質になる物質（以下ビヒクル成分という）とを混合した後、前記揮発性分散媒を蒸発させる方

法。

(c) 微粒子状無機物をモノマー成分に分散させた後重合する方法などが用いられる。

上記のうちに被覆材に関して本発明を適用する場合は、(b)項の方法が好ましい。この場合揮発性分散媒の蒸発によつて生成する塗膜が硬化することもある。

揮発性分散媒として用いられるものは、例えば水、炭化水素、塩素化炭化水素、エステル類、ケトン類、アルコール類、有機カルボン酸などを挙げることができる。

また、これらは単独のみならず2種以上の混合物として用いることも可能である。

本発明の微粒子状無機物が透明材料に含有される量は、活性化ガス処理前の状態で、 1μ 以下の表層部分に、5～80重量％、好ましくは10～70重量％である。これより少なくは添加の効果が小さく、またこれ以上ではクラックの発生、透明性の低下などの欠陥を生ずる。

本発明は微粒子状無機物を含有する透明材料の

表面を処理することにより、反射防止効果を有する表面薄膜を得ようとするものであるから、その下層の部分の形状、大きさ、用途等に関しては何らの限定もない。したがつて無機物を透明材料中に分散させる方法として、上述のように直接基材（透明材料）中に分散させる方法、または被覆材中に分散させこれを透明材料に塗布する方法（以下コーティング法という）のいずれによるかは特に重要ではないが、コーティング法によつた場合は次の利点を有する。

すなわち該基材に該当する微粒子状無機物を容易に分散することができない場合、もしくは分散できても該基材の性状に著しい変化を生ずる場合には、コーティング法が該基材の性状に大きな変化を生ずることなく反射防止効果を該基材に付与するための有効な手段となる。

前記の微粒子状無機物の分散にあたり、その分散前の形態としては、微細粉末状のものを使用することも出来るが、本発明の目的を達成するためには液状の分散媒中にコロイド状に分散されてい

るものがとくに有効である。

本発明の微粒子状無機物を分散させている基質すなわちビヒクル成分は、活性化ガス処理によつて部分的もしくはその全部が気散、消滅することにより、前記無機物の微細空孔含有表面を形成するものならば、とくに制限はないが、通常は有機化合物および／または有機ケイ素化合物など有機基を有する各種の元素を含有する化合物を使用することができ、とくにこれらの高分子化合物が有用である。これらの例としてはエポキシ樹脂、アクリル酸エステルおよび／またはメタクリル酸エステルの共重合体（この中には他のビニルモノマーとの共重合体も含む）、ポリアミド、ポリエステル（いわゆるアルキド樹脂、不飽和ポリエステル樹脂を含む）、各種アミノ樹脂（メラミン樹脂、尿素樹脂などを含む）、ウレタン樹脂、ポリカーボネート、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアルコール、スチレン樹脂、透明塩化ビニル樹脂、ケイ素系樹脂、繊維系樹脂およびジエチレングリコールビスアリルカーボネート重合体（CR-39）

を挙げることができる。

さらにこれらの樹脂は併用も可能であり、また適当な硬化剤と併用することにより得られるこれらの硬化物も使用することができる。

上記ビヒクル成分には、さらに可塑剤、各種硬化剤、硬化触媒などの他に表面調整剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤などの各種添加剤を含ませることができる。

本発明で言うところの透明材料とは、下式によつて求められる曇価（パーセント）が80パーセント以下のものであつて、無色のものでも染料料等で着色されたものであつてもよい。

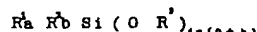
$$\text{曇 価 (パーセント)} = \frac{\text{拡散光線透過率}}{\text{全光線透過率}} \times 100$$

本発明の意図するところの光線反射率の低下および光線透過率の向上効果をより有効に発揮させるためには透明性のあるものが好ましい。とくにプラスチック物品の表面硬度向上のための被覆材として用いられているケイ素系高分子化合物ないしはこれを含む高分子化合物は、表面硬度の向上

とともに反射防止効果を与えるものとして効果的に使用することができる。上記の化合物と酸化ケイ素系微粒子状物とくにそのアルコール系溶媒および／または水溶剤への分散体との組合せになる組成物は光線透過性の特に要求される透明材料の分野において表面硬度の向上と光線透過率の向上とを同時に実現するものとして特に有用である。

ケイ素系高分子被膜を与える方法は種々提案されているが、下記の一般式を有する化合物群および／またはこれらの加水分解物からなる群から選ばれた化合物を硬化させて得られたものを用いる方法が特に有効である。

すなわち、一般式



からなる化合物であつて、ここで R^a 、 R^b は $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$ のアルキル、アリール、ハロゲン化アルキル、ハロゲン化アリール、アルケニル、またはエポキシ基、(メタ)アクリルオキシ基、メルカプト基、アミノ基もしくはシアノ基を有する有機基で $\text{Si}-\text{O}$ 結合によりケイ素と結合されているものであり、

R' は $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$ のアルキル基、アルコキシアルキル基またはアシル基であり、 a および b は 0、1、または 2 であり、 $a+b$ が 1 または 2 である。

これらの化合物の例としては、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリメトキシエトキシシラン、メチルトリアセトキシシラン、メチルトリブトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、ビニルトリメトキシエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリアセトキシシラン、 γ -クロロプロビルトリメトキシシラン、 γ -クロロプロビルトリエトキシシラン、 γ -クロロプロビルトリアセトキシシラン、3,3,3-トリフプロプロビルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロビルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロビルトリエトキシシラン、 γ -(β -グリシドキシエトキシ)プロビルトリメトキシシラン、 β -(3,4-エポ

キシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン、 γ -メタクリルオキシプロビルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロビルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロビルトリエトキシシラン、 γ -メルカプトプロビルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロビルトリエトキシシラン、 N - β -(アミノエチル)- γ -アミノプロビルトリメトキシシラン、 β -シアノエチルトリエトキシシランなどトリアルコキシまたはトリアシルオキシシラン類およびジメチルジメトキシシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、フェニルメチルジエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロビルメチルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロビルフェニルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロビルフェニルジエトキシシラン、 γ -クロロプロビルメチルジメトキシシラン、 γ -クロロプロビルメチルジエトキシシラン、ジメチルジアセトキシ

シラン、 γ -メタクリルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メタクリルオキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、メチルビニルジメトキシシラン、メチルビニルジエトキシシランなどジアルコキシシランまたはジアシルオキシシラン類がその例である。

これらの有機ケイ素化合物は単独または2種以上組合せることも可能である。

さらに単独では用いられないが上記のシラン化合物と併用できるものとして各種のテトラアルコキシシラン類もしくはその加水分解物がある。

テトラアルコキシシラン類の例としてはメチルシリケート、エチルシリケート、*n*-プロピルシリケート、*i*-プロピルシリケート、*n*-ブチルシリケート、*sec*-ブチルシリケートおよび t -ブチルシリケートなどがある。

被覆材として用いる場合は基材に対しコーティングが行なわれる。基材としては本発明目的を必要とする場合には何でも良いのであるが透明性の観点からはガラス、透明プラスチック材料がとくに有効な結果を与える。上記のプラスチック材料としてはポリメチルメタクリレートおよびその共重合体、ポリカーボネート、ジエチレングリコールビスアリルカーボネートポリマ(CR-39)、ポリエステルとくにポリエチレンテレフタレート、および不飽和ポリエステル、エポキシ樹脂などが好ましい。塗布方法、乾燥および/または硬化方法は通常コーティング分野で行なわれているものを適宜選択して行なう。

上記のようにして得られた微粒子状無機物とこれを分散させているビヒクル成分とを主成分とする基材または被覆材の表面を活性化ガスによつて処理することにより本発明の目的のひとつである反射防止薄層が得られる。

ここでいう活性化ガスとは常圧もしくは減圧下において生成するイオン、電子あるいは励起され

また、これらの有機ケイ素化合物は触媒が存在しなくても硬化が可能であるが、さらに硬化を促進するためにこれまで提案されている各種の硬化触媒を用いることが可能である。たとえばルイス酸、ルイス塩基を含む各種酸もしくは塩基、たとえば有機カルボン酸、クロム酸、次亜塩素酸、ホウ酸、臭素酸、亜セレン酸、チオ硫酸、オルトケイ酸、チオシアン酸、亜硝酸、アルミン酸、炭酸の金属塩とくにアルカリ金属塩またはアンモニウム塩、さらにアルミニウム、ジルコニウム、チタニウムのアルコキシドまたはこれらの錯化合物などが使用できる。当然のことながらこれらと他の有機物質との併用が可能であり、これらの中にはエポキシ樹脂、アクリル系共重合体、ビニル系共重合体が有用でありとくに水酸基を有するポリビニルアルコールなどが有用である。

さらに被覆材として用いる場合にはコーティング作業を容易にするためのまたは保存状態を良好に保つための溶剤類および各種添加剤の使用が可能である。

な気体である。

これらの活性化ガスを発生させる方法としては例えば、コロナ放電、減圧下での直流、低周波、高周波あるいはマイクロ波による高電圧放電などが用いられる。

また活性化ガスを発生させるためのガスとしては、例えば酸素、空気、窒素、アルゴン、フロンなどが好ましく用いられる。

本発明の目的には処理効率の点から 10^{-1} Torrから10 Torrの圧力下において、直流、低周波、高周波あるいはマイクロ波による高電圧放電によつて得られる活性化ガスが特に好ましい。ここで得られる活性化ガスはいわゆる低温プラズマといわれるものであり、低温プラズマ化学(穂積啓一郎編、1976年：南江堂)にその特質および発生法が詳しく述べられている。

活性化ガス処理を行なう条件は、処理装置の形状、使用するガスの種類、対象となる表面の材質、組成、形状、大きさなどによつて異なり本発明の目的を最大限に発現する条件を実験的に定めな

ればならない。

本発明の効果を発現する上記処理後の薄層は微細な空孔を有することが電子顕微鏡による観察から確認されている。空孔の存在する層の厚みは本発明の機構および空孔の形状、分布状態などが明らかでない現在、明確に規定できないが $1,000\text{ m}\mu$ 以下、好ましくは $500\text{ m}\mu$ 以下の形成で十分であると思われる。

上記のようにして微粒子状無機物とこれを分散させているビヒクル成分を主成分とする基材または被覆材の表面を活性化ガスによつて処理することにより本発明の目的の一つである反射防止薄層が得られるのである。かくして得られる反射防止層の機械的性質と耐久性を向上させるのが本発明のもうひとつの目的であり、このために反射防止層を有する上記の基材もしくは被覆材の表面に、反射防止効果を低下させることなしにあるいは実用上許容し得る範囲での低下を伴う程度に少量の保護コーティング材を塗布するのである。

このようにして塗布される保護コーティング材

がどのような形状で反射防止層上に被覆しているかは、使用される材質、コーティング材（溶剤を含む）、コーティング条件によつて異なり、ある場合は上記の反射防止層の微細空孔の一部を充填しており、また他の場合には空孔中に導入されることなく反射防止層を被覆しているものと推測される。しかしながら通常はこの両者の機構が共存しているものと考えられる。ここで用いられる保護コーティング材は下層との関係、要求される耐久性によつて適宜選択されるが無機材料、有機材料いずれものも使用可能である。これらはきわめて薄層のコーティングに使用されるので透明性についてはそれほど重要でないが、系全体のためには用いられる保護コーティング材自体透明材料であることが好ましい。かかる保護コーティング材としてはすでに述べたビヒクル成分がその例としてあげることができる。とくにこれらの中でも耐久性の向上には熱硬化性樹脂を含む保護コーティング材が好ましく、これらの熱硬化性樹脂の例としてはエポキシ樹脂、アクリル酸エステルおよび

／またはメタクリル酸エステルの共重合体（の中には他のビニル系モノマとの共重合体も含む）、ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ケイ素系樹脂などであり、このような熱硬化性樹脂はそれ単独または触媒、光、放射線、各種硬化剤により室温ないしは加熱により硬化するものもある。保護コーティング材として用いられる熱硬化性樹脂には透明性をそこなわない程度に顔料、染料、各種の系加剤などを含有させることができる。これらの保護コーティング材は揮発性の溶剤中に溶解または分散した希薄溶液ないしは希薄分散液の形で塗布（コーティング）使用される。コーティング材の濃度は使用する樹脂、溶剤、コーティングされる反射防止層の種類によつて異なり、所望の塗布量が得られるよう調整する必要がある。塗布量は対象とする表面あたり $5\text{ mg/m}^2 \sim 1\text{ g/m}^2$ が好ましくさらに $10\text{ mg/m}^2 \sim 500\text{ mg/m}^2$ が好ましい。塗布量がこれより少ないと反射防止層に対する保護効果が小さくなりこれより多いと反射防止効果が小さくなる。

ここで記した塗布量をコーティングするにあつては一回のコーティングで必要量を塗布することももちろん可能であるが2回以上のコーティングによつて塗布することが可能であり、たとえば硬化剤を塗布し、ついでこれにより硬化するコーティング材を塗布するないしはこの逆の順序のコーティングを行なうこともできる。

保護コーティング材を塗布する方法は例えば、ハケ塗り、浸漬塗り、スピンコーティング、流し塗り、スプレ塗装、ロール塗装、カーテンフロー塗装など通常コーティング分野で用いられている各種方法を適宜選択して行なうことが可能である。また乾燥および／または硬化方法についても上記の塗布方法と同様に通常コーティング分野で用いられているものを適宜選択して用いることが可能である。

以下実施例により本発明をさらに詳しく説明する。

実施例1. 比較例1

(I) シラン加水分解物の調整

反応子を備えた反応器中に γ -グリシドキシメチルジエトキシシラン84.6gとフェニルトリメトキシシラン45.8gを仕込み、液温10℃に保ち、マグネチックスターラーで攪拌しながら、0.05規定塩酸水溶液24.6gを徐々に滴下する。滴下終了後攪拌を継続する。反応時間は約40分である。これによりシラン加水分解物を得た。

(2) 塗料の調整

前記シラン加水分解物に、エポキシ樹脂（エピクロン750・大日本インキ化学株式会社製品）10g、ベンジルアルコール10g、ジASETンアルコール19.8gおよびシリコン系界面活性剤0.9gの混合液を攪拌しながら加える。さらにメタノール分散コロイド状シリカ（日産化学株式会社製品、メタノールシリカゾル、固形分30%、平均粒子径 $1.3 \pm 1 \mu\text{m}$ ）330g、アルミニウムアセチルアセトナート10gおよびメタノール65.2gをこの順に加える。これらを十分攪拌混合して塗料とした。

(3) 塗布および活性化ガス処理

を加え十分攪拌混合した。このコーティング材を用いて前項で得られた反射防止効果のあるレンズの保護コーティングを行なった。引上げ速度10mmでコーティング後82℃で10分間予備乾燥をしさらに93℃で2時間加熱キュアした。

得られた全光線透過率は96.7%であり反射防止効果を有していた。このレンズと比較例として保護コーティングのないレンズとの性能評価の結果を合せて第1表に示す。保護コーティングにより機械的強度、耐久性が向上することがわかる。

前項塗料を用いて、カ性ソーダ水溶液に浸漬後、洗浄したジエチレングリコールビスアリルカーボネート重合体レンズ（直径71mm、厚み2.1mm、CR-39プラノレンズ）に浸漬法で塗布した。塗布条件は引上速度10mm/分であり、コーティングしたレンズを82℃で10分間予備加熱の後、93℃の熱風乾燥機で4時間加熱キュアした。塗装されたレンズは以下に述べる方法で活性化がス処理を施した。

活性化ガス処理装置としてはIPC社（International Plasma Corporation）のIPC1003B型低温灰化装置を用いた。出力50W、酸素流量50cc/分で210秒間処理を行なった。結果は処理前92.4%であつた全光線透過率が98.3%になり反射防止効果が発現した。

(4) 保護コーティング材の調製とコーティング

γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン14.2gを0.01規定塩酸を用い、(1)項と同様に10℃で加水分解を行なった。これにメタノール984g、アルミニウムアセチルアセトナート0.5g

第 1 表

	保護コート(有り)	同左(なし)
全光線透過率(%)	96.7	98.3
表面硬度 (スチールウール) ⁰¹	ほとんど傷 がつかない。	表面反射防止 層はく離
付着性 ⁰² (室温) (70℃、1時間熱 水浸漬後)	異常なし 異常なし	異常なし 表面反射防止 層はく離

・1 ϕ 0000 スチールウール1.5kg荷重で10回摩擦テスト

・2 安全かみそりで1mm角のゴバン目10×10個を刻みつけ、その箇所をセロテープではく離する。

実施例2、比較例2

実施例1と同様にしてレンズサンプルを作成する。 γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン84.4g、 γ -クロロプロピルトリメトキシシラン45.6gの混合物を0.05規定塩酸24.8gで加水分解する。次いで下記の成分を加え塗料を作成する。

エビクロン750	10.1 g
メタノールシリカゾル	330.0 g
シロセトンアルコール	19.8 g
ベンジルアルコール	10.1 g
シリコン系界面活性剤	0.9 g
アルミニウムアセチルアセトナート	10.1 g
メタノール	64.5 g

実施例1と同時にコーティングおよびキュアを行なったサンプルを表面処理用プラズマ装置 (PR 501A ヤマト科学株式会社製) を用い酸素流量100 ml/分、出力50Wで20分間処理を行なった。

この後保護コーティングを実施例1と同様にして行なったがそのコーティング材組成は次のようなものである。

γ-グリシドキシプロピル (2.82 g) の0.01 規定塩酸 (0.64 g) による加水分解物	3.46 g
シリコン系界面活性剤	0.008 g, n-プロパノール
	39.65 g

このようにして得られたレンズと比較例として

ような保護コーティング材をコーティングした。いずれも保護コーティングのないものに比較し耐久性が向上している。保護コーティング材は第3表の成分の他に触媒としてのアルミニウムアセチルアセトナートを対固形分5%含有している。シラン化合物は実施例1または実施例2と同様にして当量の水 (塩酸酸性) で加水分解されたものを用いた。

保護コーティングのないレンズの性能評価の結果とを合わせて第2表に示す。

第2表

	保護コート(有り)	同左(なし)
全光線透過率	97.0%	98.5%
表面硬度 (スチールウール)	ほとんど傷がつかない。	表面反射防止層はく離
付着性 (室温) (70℃熱水 1時間浸漬後)	異常なし 異常なし	異常なし 表面反射防止層はく離
枠入れテスト ^注	異常なし	レンズにつかみあとが残る。
屋外ばく露 ^注 (フロリダ2ヶ月)	異常なし	反射防止層一部はく離

注
* タクボ式自動ダイヤモンド玉磨機でレンズカット。

実施例3

実施例1または実施例2に記載の方法により反射防止性の透明レンズを作成し、これに第3表の

第3表

基材 ^{※1}	保護コーティング材の種類	塗料固形分 ^{※2}	全光線透過率 ^{※3}	耐久性 ^{※4}
A	なし	1	98.2	不合格
A	γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン/ メタノールシリカゾル (50/50)	2	97.0	合格
A	メチルトリメトキシシラン	1	97.1	合格
A	メチルトリメトキシシラン/メタノールシリカゾル (50/50)	3	96.3	合格
A	γ-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン	1	96.9	合格
A	γ-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン/メタノールシリカゾル (50/50)	2	97.0	合格

。7 ポリエチレングリコールグリシジルエーテル (長瀬産業株式

会社製品)

。8 フタル酸ジグリシジルエーテル (昭和電工株式会社製品)

A	γ-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン/フエニトリメトキシシラン (50/50)	1	96.2	合格
A	γ-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン/γ-クロロプロピルトリメトキシシラン (50/50)	1	97.0	合格
A	γ-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン/2,3-エポキシジクロヘキシルエチルトリメトキシシラン (50/50)	1	96.5	合格
B	γ-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン	0.5	97.1	合格
B	メチルトリメトキシシラン	0.5	96.8	合格
B	γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン/エビコート 827 ⁰³ (20/10)	0.5	96.1	合格
B	γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン/デナコール EX 314 ⁰⁶ (20/10)	0.5	95.7	合格
B	γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン/デナコール EX 820 ⁰⁷ (20/10)	0.5	96.3	合格
B	γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン/シヨードイン 508 ⁰⁸	0.5	96.1	合格

。3 A 実施例1による反射防止層を有するプラスチックレンズ

B 実施例2による反射防止層を有するプラスチックレンズ

。4 70℃、30分間熱水後付着性試験および羊毛フェルトによる荷重下(130g)での磨損テスト200回、

。5 ビスフェノール系エポキシ樹脂 (シエル化学株式会社製品)

。6 グリセロールポリグリシジルエーテル (長瀬産業株式会社製品)

実施例 4

実施例2の方法により得られた反射防止層を有するレンズに保護コーティングを行なうにあたって塗料中の溶剤の量の増減によつて塗布量を変化させた。その結果を第4表に示した。塗布量が多いと反射防止効果が失われることがわかる。

第 4 表

保護コーティング材塗布量(mg/m^2)	全光線透過率(%)
0	98.3
20	97.2
50	96.2
100	95.6
1200	92.3

実施例 5

(1) アクリルポリマの重合

下記の組成のモノマと触媒、連鎖移動剤の混合物を95℃のロープロパノール100g中に1時間かかつて滴下した。後添加の触媒(アジビスイソブ

チロニトリル) 0.2gを30分毎に2回加え、その後さらに1時間重合を継続した。

アクリル酸エチル	66g
メタクリル酸メチル	10g
メタクリル酸2-ヒドロキシエチル	14g
メタクリル酸	10g
n-ドデシルメルカプタン	1g
アゾビスイソブチロニトリル	1g

(2) ガラスコーティング用塗料の調整

(1)のアクリル樹脂溶液 48g、メラミン樹脂(サイメル-303 アメリカーサイアナミド社製品) 6g、n-プロパノール 86.4gを混合、これに攪拌しながらさらにプロパノールシリカゾル(固形分30%, 平均粒子径: $1.3 \pm 1 \mu$) 100gを加えて塗料を調整した。

(3) ガラスコーティングおよび活性化ガス処理

表面を十分洗浄した後、2%濃度のシリコーン系カップリング剤で処理したソーダガラスを(2)の塗料中に浸漬コーティングする。180℃で30分硬化し透明なコーティングガラスを得た。その全

光線透過率は91.6%であつた。

このコーティングガラスを実施例2と同様にして4分間酸素による活性化ガス処理を行なつた。この活性化ガス処理後のコーティングガラスは全光線透過率97.8%であり、反射防止効果が見られた。

(4) 保護コーティング材の塗布

前項で得られた反射防止性を有するガラス基材に(2)のコーティング材をn-プロパノールで固形分1%に調整した保護コーティング材で浸漬塗装し(引き上げ速度10mm/min)180℃で20分間加熱キュアした。得られたコーティングガラスは全光線透過率96.2%で羊毛フェルトによる摩擦テスト500回でも剥離が見られなかつた。一方、保護コーティングのないものは同様の摩擦テストで反射防止層の剥離を生じた。

実施例6

実施例2と同様にして活性化ガス処理までを行ない反射防止層を有するレンズサンプルを得た。このものを次の(a)に記載するコーティング材(i)を

10mm/分の引き上げ速度で塗布後82℃で10分間加熱乾燥し、さらに(b)に記載するコーティング材(ii)を10mm/分の引き上げ速度で塗布し、82℃、10分間予備乾燥後、130℃で2時間加熱キュアした。得られたレンズサンプルは全光線透過率96.7%、きわめてうすい青色の反射色を呈する。このレンズはスチールウール(φ0000)でこすつてもほとんど傷がつかず、かつ熱水80℃、1時間に浸漬しても異常がみとめられなかつた。さらに米国のフロリダにおける2ヶ月の屋外ばく露試験でも異常がみとめられなかつた。また、このものは分散染料で染色することも可能であつた。

(a) 保護コーティング材(i)の調製は次のようにして行つた。

γ-(N-2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン(BH-6020, トーレシリコーン株式会社製品) 11.1gと24.2gのメタノール混合液を20℃で0.01規定塩酸2.7gで加水分解する。この液0.5gにメタノール500gを加えて固形分0.02%に調整する。

(b) 保護コーティング材(ii)の調製は次のようにして行つた。

実施例2と同様にしてγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン加水分解物のn-プロピルアルコール溶液を調製する。このものの固形分は0.5%であつた。

特許出願人 東レ株式会社